ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 7 JUIN 1943.

PRÉSIDENCE DE M. G. BERTRAND.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale à l'Académie qu'à l'occasion des fêtes de la Pentecôte, la prochaine séance hebdomadaire aura lieu le mercredi 16 juin au lieu du lundi 14.

CHIMIE AGRICOLE. — *Détermination, par la plante cultivée, de la valeur nutritive d'un milieu cultural.* Note de MM. **Henri Lagatu** † et **Louis Maume**, présentée par M. Maurice Javillier.

L'agriculteur ne cultive pas la plante dans un sol, mais dans un *milieu* (terrain + atmosphère + interventions multiples et diverses) dont les variations incessantes font de l'alimentation minérale du végétal un équilibre essentiellement mobile quant aux rapports physiologiques et quant aux teneurs en éléments pour cent de matière sèche.

Sans quitter la terre cultivée, on peut analyser le milieu nutritif *par* la plante en prélevant en pleine culture des échantillons périodiques de cette plante. On relève ainsi des *faits d'alimentation*, documents incontestables, dont il s'agit d'utiliser l'enseignement.

Nous nous sommes proposé d'établir les fondements critiques de cette méthode dans le cas particulièrement difficile de la vigne méridionale qui, sous un climat très variable, exploite une grande profondeur de terrain. Pendant dix années consécutives (1929-1938), dans les dix-sept parcelles d'une vigne d'expérience en Aramon sur Rupestris, située à Mauguio, près Montpellier, nous avons, tout le long de la période végétative, déterminé mensuellement le diagnostic foliaire NPK [1] sur les deux premières feuilles à la base des sarments portant deux grappes [2].

La présente Note est relative aux trois parcelles témoins, qui n'ont reçu

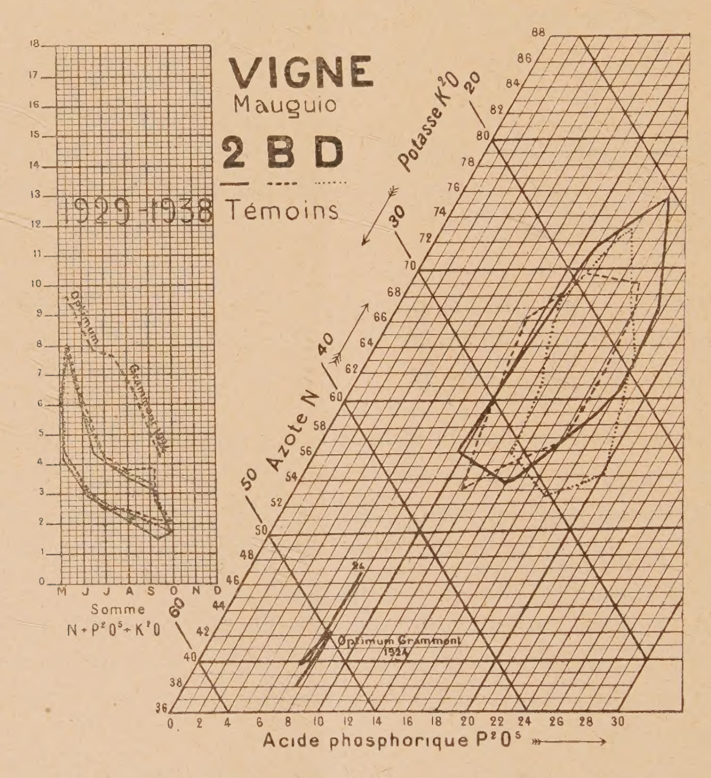
---

(1) *Comptes rendus*, **182**, 1926, p. 635.

(2) *Ibid.*, **207**, 1938, p. 552.

aucun engrais et permettent ainsi d'estimer l'intensité et la qualité nutritive du milieu naturel.

Dans un premier graphique, nous avons tracé les diagrammes de l'alimentation globale NPK et ceux de l'équilibre NPK [graphiques dressés selon des conventions précédemment exposées ([3]), relevés chez un témoin, parcelle n° 2, pendant dix années]. Nous ne donnons pas ici les graphiques analogues dressés pour les deux autres témoins situés à 200^m du n° 2, parcelles B et D, distantes entre elles de 30^m; mais nous avons réuni dans un graphique les polygones des points extrêmes des trois parcelles témoins.



Conclusions d'ordre physiologique, indépendantes de la notion de valeur :

a. Les points représentatifs occupent une aire de variation telle qu'*on ne saurait considérer comme constants, même approximativement, ni l'alimentation globale* NPK, *ni l'équilibre* NPK. La variation des équilibres porte davantage sur le rapport de l'azote à la potasse.

b. Le contour des points extrêmes (2° graphique) situe les équilibres NPK des trois témoins dans des aires qui se recouvrent sensiblement; en sorte que *le mode alimentaire* NPK *se montre suffisamment défini par la plante elle-même* au cours des dix années.

c. Un caractère notable réside dans le fait que les variations d'équilibre

---

([3]) *Ibid.*, 197, 1933, p. 558.

pendant l'année à partir du début indiquent en général une *prépondérance croissante de la quote-part de l'azote dans l'équilibre* NPK.

d. On constate, dans les variations d'équilibre en certaines années, *une ou plusieurs oscillations dues aux changements atmosphériques.*

Conclusions agricoles. — Elles apparaissent, ainsi que la notion de valeur technique, dès que l'on inscrit sur le graphique les diagrammes relatifs à l'optimum ([4]) de la même culture :

a. Les aires de variation de l'alimentation globale NPK sont, pour les trois témoins, nettement au-dessous de l'optimum : donc, terrain *insuffisamment alimentaire.*

b. Les aires de variation de l'équilibre NPK indiquent, pour les dix années, des équilibres caractérisés par une *carence relative de potasse par rapport à l'acide phosphorique et surtout à l'azote.* La croissance de la quote-part de l'azote au cours de l'année est donc un caractère dommageable.

Il est remarquable que *le caractère essentiel de mauvais équilibre* NPK *eût été reconnu, quelle que soit l'année, si l'on n'avait déterminé qu'une fois le diagnostic foliaire.*

L'estimation alimentaire du milieu naturel étant ainsi faite, on est amené à en chercher la confirmation par des essais d'engrais, en particulier d'engrais potassiques. C'est ce que nous avons réalisé dans les autres parcelles, et les résultats ont pleinement confirmé l'interprétation des faits d'alimentation NPK observés sur les trois témoins.

En résumé, on peut faire l'estimation de la valeur alimentaire d'un milieu cultural *par la plante cultivée elle-même* avec une précision et une sécurité qui répondent aux besoins de la pratique agricole.

M. **Henri Villat**, en faisant hommage à l'Académie d'un Ouvrage intitulé *Leçons sur les fluides visqueux*, dont il est l'auteur, s'exprime en ces termes :

J'ai l'honneur de présenter à l'Académie l'Ouvrage que je viens de publier, *Leçons sur les fluides visqueux*; cet Ouvrage a été rédigé d'après des leçons que j'ai professées à la Faculté des Sciences en 1939 et 1940. Malgré son étendue déjà considérable, ce volume n'est pas un traité complet sur l'hydrodynamique des fluides visqueux : c'est plutôt le premier tome d'un tel traité, dont je pense pouvoir donner bientôt la suite. Les matières dont il est ici question sont parmi les plus difficiles dont la Physique mathématique a eu à s'inquiéter; c'est ce qui a provoqué l'existence de tant de travaux récents sur la viscosité, travaux où l'expérimentateur rencontre la source de fréquents déboires, et où le mathématicien trouve rarement de quoi se réjouir. Nous espérons avoir pu mettre au point et résoudre un certain nombre de difficultés importantes.

([4]) *Ibid.*, 205, 1937, p. 549.

La rédaction de ce Livre a été faite par mon élève, M. JULIEN KRAVTCHENKO, docteur ès sciences, chargé de recherches au Centre national de la Recherche Scientifique; les travaux de M. Kravtchenko sur la Mécanique des fluides sont déjà très connus, et ce jeune savant s'est acquitté avec la plus grande distinction de la tâche dont il s'était chargé.

Malgré les difficultés de l'heure actuelle, la maison Gauthier-Villars a tenu à consacrer à ce Volume tous ses soins habituels, avec la perfection incomparable qui lui est coutumière. Par ailleurs, le Centre national de la Recherche Scientifique a apporté son aide bienveillante et précieuse à l'édition de ce Livre.

M. **CHARLES CAMICHEL** fait, en ces termes, hommage à l'Académie, au nom de M. **LÉOPOLD ESCANDE**, d'un volume intitulé *Hydraulique générale*, Tome II, dont il a écrit la *Préface* :

M. Escande rappelle les lois essentielles du frottement intérieur des liquides et les formules de pertes de charge utilisées dans la technique industrielle. Il fait ensuite l'exposé des équations fondamentales de l'hydraulique avant de procéder à une étude complète de la similitude hydrodynamique, d'une part, et des surpressions dans les conduites forcées, d'autre part.

Cet Ouvrage donne une vue d'ensemble claire, précise et originale des problèmes examinés.

ÉLECTIONS.

Par la majorité absolue des suffrages, M. **PAUL ANCEL** est élu Correspondant pour la Section d'Anatomie et Zoologie en remplacement de M. **T. H. MORGAN**, élu Associé étranger.

CORRESPONDANCE.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° UNION GÉODÉSIQUE ET GÉOPHYSIQUE INTERNATIONALE. COMITÉ NATIONAL FRANÇAIS. Section d'Hydrologie scientifique. *Commission du Bassin de la Seine*. Cahier n° 1 : *Le maximum de la Seine à Paris*, par VLADIMIR FROLOW.

2° COMITÉ NATIONAL FRANÇAIS de GÉODÉSIE et GÉOPHYSIQUE. Section d'hydrologie scientifique. *Instructions hydrologiques destinées aux ingénieurs et agents des services publics et des entreprises privées, aux Géologues, Hygiénistes, Explorateurs, Colons, etc.*

3° GEORGES FOURNIER. *Positions aréographiques pour l'année* 1924. *Chenaux sombres des* mers *martiennes*. Extrait *des Observations des Surfaces planétaires*, fascicule IX.

M. **Jean Becquerel** prie l'Académie de vouloir bien le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section de Physique générale, par la mort de M. *Édouard Branly*.

MAGNÉTISME. — *Variation des propriétés magnétiques des sols d'hydrate ferrique par addition d'acide chlorhydrique*. Note de M. **Augustin Boutaric** et Mlle **Paulette Berthier**.

Les mesures magnétiques permettent de suivre d'une manière relativement simple les transformations susceptibles de se produire dans les solutions colloïdales, sous l'influence de diverses additions. Il suffit pour cela, en appliquant la loi d'additivité des propriétés magnétiques, de calculer le coefficient d'aimantation spécifique relatif à la matière dispersée et d'étudier comment varie ce coefficient en fonction de l'addition introduite et du temps.

Nous donnons dans cette Note les résultats d'expériences faites sur des sols concentrés d'hydrate ferrique.

1. L'hydrate ferrique était d'abord dilué avec un égal volume d'eau et l'on déterminait à l'aide de la balance magnétique de Curie et Cheneveau la susceptibilité magnétique k_1 de la solution ainsi réalisée; désignant par ρ_1 la masse spécifique de la solution, par c_1 sa concentration en O^3Fe^2, par χ_0 le coefficient d'aimantation spécifique de l'eau ($-0{,}719.10^{-6}$ à 15°) et par χ_1 le coefficient d'aimantation spécifique de l'oxyde, on a, d'après la loi d'additivité,

$$(1)\qquad \chi_1 c_1 + \chi_0(\rho_1 - c_1) = k_1.$$

On diluait ensuite le sol primitif avec une solution d'un électrolyte ou d'un corps quelconque A, de manière que la concentration du corps A dans la solution ait une certaine valeur c. Désignant par ρ la masse spécifique du mélange, par χ le coefficient d'aimantation du constituant A, par χ_2 celui de O^3Fe^2 dans le mélange et par k la susceptibilité magnétique de ce mélange, on a

$$(2)\qquad \chi_2 c_1 + \chi c + \chi_0(\rho - c - c_1) = k.$$

Le coefficient d'aimantation spécifique du constituant A s'obtenait en déterminant la susceptibilité d'une solution du corps A de concentration c.

2. Dans un sol d'hydrate ferrique (préparé par la méthode de Graham et renfermant $27^g{,}7$ par litre de O^3Fe^2), on a ajouté de l'acide ClH de manière à réaliser dans le mélange des concentrations en acide respectivement égales à 0,05; 0,5; 2,5; et 5N.

Les mesures ont permis de déterminer les coefficients d'aimantation rapportés à O^3Fe^2 en fonction du temps pour les diverses solutions étudiées.

	t.	Concentration en ClH. 0.	0,05 N.	0,5 N.	2,5 N.	5 N.
	0 min...	+35,95.10⁻⁶	+38,0.10⁻⁶	+ 38,33.10⁻⁶	+ 53,05.10⁻⁶	+122,07.10⁻⁶
38,0	10 » ...	»	»	43,48	71,82	125,91
38,0	20 » ...	»	»	43,93	97,73	»
38,0	1 heure..	»	»	49,19	152,80	192,16
38,0	24 » ...	»	»	64,62	193,02	193,0
38,0	48 » ...	»	»	168,52	193,02	193,0
38,0	96 » ...	»	»	193,10	193,02	193,0

Le coefficient d'aimantation de O^3Fe^2 augmente avec la concentration en ClH et avec le temps pour tendre vers une valeur voisine de $+193.10^{-6}$ qui est de l'ordre de grandeur des coefficients d'aimantation des sels ferriques dissous, rapportés à 2 atomes-grammes d'ions Fe^{+++} (pour Cl^3Fe Pascal indique $\chi = +10^2.10^{-6}$). Ces mesures permettent donc de suivre la dislocation progressive des micelles d'hydrate ferrique dans laquelle on conçoit que les propriétés de l'ion Fe^{+++} soient dissimulées si, suivant la conception de Malfitano, une micelle doit être regardée comme un complexe de complexes.

OPTIQUE. — *Contribution à l'étude du photodichroïsme de lames colorées de* NaCl. Note de M. **Serge Nikitine**, présentée par M. Aimé Cotton.

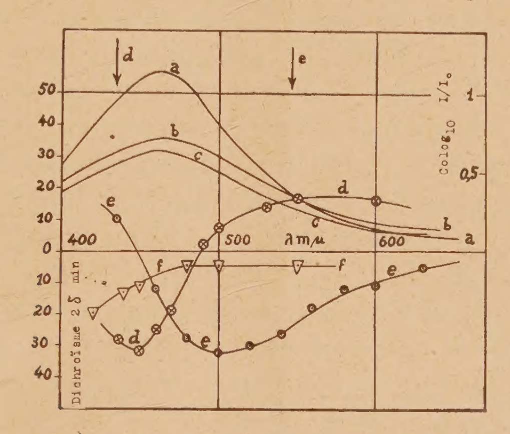
J'ai montré que des lames cristallines colorées [contenant des centres F et F′ ([1]) de NaCl ([2]) et de KCl ([3])] devenaient dichroïques en se décolorant sous l'effet de la lumière blanche polarisée. Une étude plus détaillée de lames de NaCl a permis de mettre en évidence des faits nouveaux qui sont décrits dans cette Note.

J'ai étudié des lames planes taillées dans des cristaux synthétiques de NaCl, obtenus à partir du sel fondu. Ces lames, initialement incolores, ont été colorées par l'action de rayons X. Une lame colorée une première fois, soumise ensuite à l'action de la lumière blanche (lampe SP500 Philips) polarisée rectilignement, permet d'observer le photodichroïsme décrit précédemment ([2]). Si l'on veut répéter l'expérience avec la même lame partiellement décolorée et devenue anisotrope par l'action de la lumière blanche polarisée, il est nécessaire de la décolorer complètement et de la colorer ensuite à nouveau en la soumettant aux rayons X. On peut alors reprendre l'étude du photodichroïsme de la lame une deuxième fois, et ainsi de suite. Mais on trouve des résultats différents après chaque nouveau traitement de la lame. Le cristal présente un *effet de fatigue*, qui se manifeste par la diminution du

([1]) R. W. Pohl, *Proc. Roy. Soc.*, 49, 1937, extra part, p. 3.
([2]) *Comptes rendus*, 213, 1941, p. 32.
([3]) *Comptes rendus*, 216, 1943, p. 730.

photodichroïsme (qui devient généralement négatif dans toute la bande d'absorption), bien qu'il soit produit dans des conditions toujours identiques.

La discussion de ces résultats nous a suggéré d'étudier le photodichroïsme obtenu quand on isole le cristal coloré avec de la lumière monochromatique polarisée, absorbée de préférence soit par les centres F (lumière bleue), soit par les centres F′ (lumière jaune et orangée). On a groupé sur la figure les



résultats de ces différentes études pour une lame présentant un effet de fatigue. D'autres lames ont donné des résultats analogues. *a* est la courbe d'extinction de la lame colorée, *b* la même courbe après insolation du cristal avec de la lumière bleue polarisée (SP 500 + filtre Wratten C49) et *d* la courbe correspondante de dichroïsme en fonction de la longueur d'onde; *c* est la courbe d'extinction du même cristal, redevenu isotrope dans l'obscurité après un certain temps, et isolé ensuite avec de la lumière jaune polarisée (SP 500 + filtre Wratten N61); *e* est la courbe de dichroïsme correspondante. Enfin *f* est la courbe de dichroïsme obtenue lors d'une étude précédente du même cristal insolé avec de la lumière blanche polarisée (SP 500). Les flèches indiquent les positions des maxima de l'intensité de la lumière de la source transmise par chacun des filtres.

Pour discuter ces résultats, rappelons que deux espèces de transformations sont produites sous l'effet de la lumière visible dans des cristaux contenant des centres F et F′ : 1° le cristal se décolore par destruction des centres F et F′ : α, $F + h\nu \rightarrow 0$; α', $F' + h\nu' \rightarrow 0$; 2° un centre F peut se transformer en centre F′ et inversement : β, $F + h\nu \rightarrow F'$; β', $F' + h\nu' \rightarrow F$. Or nous avons montré ([1]) que : 1° les transformations α et α' conduisent à des dichroïsmes, $\delta(\alpha)$ et $\delta(\alpha') < 0$ respectivement dans chacune des bandes d'absorption des centres détruits; 2° la transformation β donne un dichroïsme $\delta(\beta) > 0$ dans la bande d'absorption des centres créés (F′) et < 0 dans la bande des centres détruits (F); le même raisonnement s'applique également à la transfor-

([1]) *Journ. de Phys.*, 3, 1942, p. 203.

mation β'. Considérons maintenant une lame qui contient des centres F et F' en même temps. Alors une insolation en lumière blanche polarisée produira des dichroïsmes $\delta(\beta)$ et $\delta(\beta')$, qui se détruisent mutuellement, et un dichroïsme négatif $\delta(\alpha)$ et $\delta(\alpha')$; la lumière polarisée bleue produira un dichroïsme du type $\delta(\alpha)+\delta(\beta)$; enfin la lumière jaune polarisée produira le dichroïsme $\delta(\alpha')+\delta(\beta')$. Dans ces deux derniers cas, la courbe de dichroïsme peut comporter un changement de signe. Les données expérimentales concordent avec ces prévisions et l'on est conduit à conclure qu'une lame colorée de NaCl qui présente un effet de fatigue contient en même temps des centres F et F'. Par contre le dichroïsme d'une lame neuve insolée avec de la lumière polarisée blanche ([2]) est du type $\delta(\alpha)+\delta(\beta)$; on doit en conclure qu'une telle lame ne contient pratiquement que des centres F. *L'effet de fatigue* serait alors dû à la production d'une proportion croissante de centres F' lors de chaque nouvelle exposition aux rayons X.

Cette étude est en bon accord avec les conclusions tirées précédemment quant aux propriétés des centres F et F' ([2]), ([3]), ([4]). Notons que des courbes analogues à *d* et *e* ont été obtenues par F. Weigert ([5]) et d'autres avec des émulsions au ClAg. Les considérations ci-dessus s'étendent peut-être également à ce cas.

PHOTOÉLECTRICITÉ. — *Sur la sensibilité absolue des compteurs photoélectriques.* Note de M. **Joseph Mattler**, présentée par M. Charles Maurain.

Dès 1933 R. Audubert et Van Doormaal ont pu réaliser des compteurs photoélectriques à cathode de CuI de grande sensibilité dans l'ultraviolet entre 2000 et 2850 Å ([1]).

La sensibilité absolue de ces compte-photons a été déterminée par R. Audubert ([2]) à l'aide d'une méthode relativement simple, mais approchée. Aussi était-il intéressant de reprendre ces déterminations de la manière suivante plus précise.

On mesure à 2300 Å, longueur d'onde qui correspond à une forte sensibilité des compteurs à CuI, l'énergie lumineuse (nombre de photons) sortant d'un monochromateur en quartz. Après réduction dans un rapport connu, ce faisceau lumineux tombe sur la cathode du compteur dont on note la réponse (nombre de décharges par minute).

La source lumineuse est un tube à hydrogène de Chalonge et Lambrey. La bande spectrale, sortant d'un monochromateur Jobin et Yvon, est concentrée sur une pile thermoélectrique Moll du type *Micro*. Les courants très faibles,

---

([5]) F. Weigert et E. Elvegard, *Zeits. phys. Chem.*, 4, 1929, p. 239.

([1]) *Comptes rendus*, 196, 1933, p. 1883.

([2]) *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 918.

ainsi obtenus à 2300 Å, sont amplifiés à l'aide d'un thermo-relais Moll [3]. Dans ce dispositif, grâce à de multiples précautions mécaniques, électriques et thermiques [4], le galvanomètre secondaire donne une déviation variable à volonté, et qui peut être jusqu'à 1700 fois plus forte que celle du galvanomètre primaire traversé par le courant thermoélectrique.

La mesure de l'énergie absolue, sortant du monochromateur à 2300 Å, est faite par comparaison avec celle d'une lampe étalon Hefner dont la puissance rayonnée totale, sur une surface de 1^{cm^2} placée à 1^m, a été prise égale à $9{,}6.10^{-5}$ W (*International Critical Tables*).

Afin d'obtenir, même avec cette amplification, des énergies mesurables à la sortie du système dispersif, nous alimentons le tube à hydrogène sous 200 mA et ouvrons les fentes du monochromateur à 2^{mm}. La largeur de la bande spectrale, déterminée par spectrographie, est dans ces conditions de 80 Å et l'énergie lumineuse, mesurée comme il vient d'être dit, de 1,45 erg par sec., ce qui correspond à $1{,}69.10^{11}$ photons de cette longueur d'onde par sec., soit 10^{13} par min.

Cette intensité doit être réduite dans un rapport connu, de manière que seulement 10^5 photons environ atteignent le compteur. Cette réduction dans un rapport considérable (1 à 10^8) ne pouvait se faire avec des réducteurs neutres couramment employés, tels que diaphragme, secteur tournant, grille etc., aussi avons-nous fait appel à une méthode d'absorption par solution suivant la loi de Lambert. Mais la sensibilité spectrale du compteur et l'absorption de la solution varient toutes deux avec la longueur d'onde, de sorte qu'une faible proportion de lumière parasite, tombant dans un domaine de forte sensibilité du compteur, pourrait n'être pas absorbée par la solution, et la mesure de la sensibilité n'aurait aucune signification physique.

Les solutions aqueuses de CrO^4K^2 satisfont aux exigences du problème. Cette substance a un minimum d'absorption très aigu à 2300 Å [5] et supprime donc, de part et d'autre, toute la lumière parasite du faisceau monochromatique. L'absorption d'une solution de CrO^4K^2 4.10^{-3} M. par litre a été soigneusement étudiée, à 2300 Å, sous différentes épaisseurs, en mesurant les intensités lumineuses, à l'entrée et à la sortie de la solution, avec une cellule photoélectrique sensible dans ce domaine, les fentes du monochromateur ayant les mêmes ouvertures que précédemment. Avec une cuve de $2^{cm},05$ d'épaisseur, contenant la solution de chromate, la réduction de lumière obtenue est de $5{,}0.10^7$, compte tenu de l'absorption des lames de quartz de la cuve.

A titre de vérification des sensibilités nous avons réalisé une réduction moins

---

(3) W. J. Moll et H. C. Burger, *Zeits. f. Phys.*, 34, 1925, pp. 109 et 112.

(4) E. Hochard, *Thèse*, Paris, 1935.

(5) L'autre minimum bien connu à 3200 Å tombe en dehors du domaine de sensibilité de nos compteurs, dont le seuil ne dépasse pas 2850 Å.

forte ($1,75.10^6$), sans recourir à la solution absorbante, par diminution simultanée de la largeur des fentes du monochromateur, de l'intensité d'alimentation du tube à hydrogène et du diaphragme de la lentille collimatrice. Cette méthode et celle au chromate, appliquées à des compteurs de moyenne et de faible sensibilité, ont donné très exactement les mêmes chiffres.

Le meilleur des compteurs obtenus donne, en moyenne, un accroissement d'une décharge pour 700 photons incidents sur sa cathode. La surface de cette dernière est de 1^{cm^2}, et l'écart moyen des fluctuations du nombre de décharges à l'obscurité de 0,9 ($N_0 = 8 \pm 0,9$ par min.) pour une statistique faite sur 20 minutes. Si nous admettons qu'un rayonnement, pour être perceptible, doit produire dans le compteur un nombre de décharges au moins égal au double de l'écart moyen des fluctuations à l'obscurité, on voit qu'avec ce dispositif il est possible de déceler un rayonnement correspondant à 1200 photons par minute ou 20 photons par seconde tombant sur la cathode.

Le tableau suivant résume les résultats obtenus pour 40 photocompteurs à CuI remplis de vapeur d'alcool.

A.......	1	1	1	1	2	4	9	21
B.......	700	1000	1000	3500	4000 à 10000	4000 à 10000	10000 à 20000	>20000
C.......	20	22	30	50	40 à 100	100 à 150	100 à 500	> 300

A, nombre de compteurs. — B, nombre de photons nécessaires pour donner une décharge. — C, nombre de photons par seconde et par centimètre carré qu'on peut déceler, compte tenu de la stabilité du compteur.

La plus petite quantité de lumière décelable, qui dépend à la fois de la sensibilité et de la stabilité du compteur, atteint exceptionnellement une vingtaine de photons par seconde et par centimètre carré, et d'une façon assez fréquente une cinquantaine.

Ces résultats confirment ceux de R. Audubert, et notre tableau montre même que nous avons obtenu des compteurs plus sensibles que ceux qu'il avait réalisés.

RAYONS X. — *Nouvelles données relatives aux atomes de numéro atomique 82 (Pb), 81 (Tl) et 79 (Au). Émissions L faibles et niveaux extérieurs.* Note (1) de Mlle **Yvette Cauchois**.

Cette Note présente les résultats relatifs aux émissions L faibles de Pb, Tl et Au; elle complète mes Notes antérieures (2). J'ai résolu les doublets β_7, β'_7 et γ_8, γ'_8 ($L_{II}N_{VI}$); j'en ai déduit les valeurs de O_I et $N_{VI,VII}$. La raie mise en évidence vers les grandes fréquences de β_5 est probablement complexe, avec prépondérance d'une composante différente dans les trois cas.

(1) Séance du 31 mai 1943.

(2) Y. Cauchois, *Comptes rendus*, 215, 1942, pp. 135, 413 et 465; **216**, 1943, p. 529; 213, 1941, p. 121.

TABLEAU I.

82 Pb.

Émission.		λ antér. (*).	λ u. x.	ν/R obs.	ν/R calc.
L_{II} O_I	γ_3 d...	821,7	822,02	1108,57	
L_{III} O_I	β_7 d...	(960,3)	960,05	949,20	
L_{II} N_{VI}	γ'_8 q...	–	821,61	1109,13	
L_{III} $N_{VI,VII}$	β'_7 q...	959,2	959,39	949,84	–
L_I M_I	i....		–	–	884,65
N_I	i....	–	826,93	1101,99	1102,54
N_{IV}	q...	802,0	802,01	1136,20	1136,24
N_V	q...	800,6	800,69	1138,10	1137,82
$N_{VI,VII}$	q...	–	786,84	1158,14	1158,02
O_I	i....	787,8	788,12	1156,26	1157,38
$O_{IV,V}$	q...	780,9	781,02	1166,77	1166,76
L_{II} M_{II}	i....	–	–	–	857,50
M_{III}	q...	–	1020,27	893,16	893,44
M_V	q...	972,5	972,81	936,73	936,44
N_{II}	i....	–	(858,69)	(1061,23)	1063,00
N_{III}	q...	849,9	850,25	1071,77	1071,77
N_V	q...	–	γ_1	–	1088,99
O_{II}	i....	–	γ_2	–	1111,27
O_{III}	q...	818,5	818,37	1113,52	1113,06
P_I	d...	–	814,19	1119,23	–
L_{III} M_{II}	q...	1305,0	1305,04	698,27	698,15
M_{III}	q...	1242,03	1241,35	734,09	734,09
N_{II}	q...	1008,2	1008,41	903,67	903,65
N_{III}	q...	997,8	998,53	912,61	912,32
O_{II}	q...	956,6	956,60	952,61	951,92
O_{III}	q...	955,8			953,71
P(?).........		–	949,27	959,97	$L_{III}P_I$

81 Tl.

Émission.		λ antér. (*).	λ u. x.	ν/R obs.	ν/R calc.
L_{II} O_I	γ_3 d...	849,0	849,73	1072,42	
L_{III} O_I	β_7 d...	(988,0)	988,20	922,15	–
L_{II} N_{VI}	γ'_8 q...		848,78	1073,62	–
L_{III} $N_{VI,VII}$	β'_7 q...	986,4	986,92	923,35	–
L_I M_I	i....	–	–		857,49
N_I	i....	852,3	853,17	1068,10	1068,01
N_{IV}	q...	828,7	828,30	1100,17	1100,33
N_V	q...	827,1	827,13	1101,72	1101,85
$N_{VI,VII}$	q...	–	–	–	1121,42
O_I	i....	814,6	814,16	1119,27	1120,22
$O_{IV,V}$	q...	806,9	806,98	1129,23	1129,23
L_{II} M_{II}	i....	–	1097,47	830,34	830,86
M_{III}	q...	1053,5	1054,02	864,56	864,72
M_V	q...		1005,20	906,56	906,56
N_{II}	i....				1029,26
N_{III}	q...		878,20	1037,66	1037,50
N_V	q...	–	γ_1	–	1054,05
O_{II}	i....	–	847,27	1075,54	1075,21
O_{III}	q...	–	γ_2	–	1076,93
P_I	d...	–	–	–	–
L_{III} M_{II}	q...	–	1338,84	680,64	680,59
M_{III}	q...	–	1275,50	714,44	714,45
N_{II}	q...	–	β_4	–	878,99
N_{III}	q...	1026,3	1026,57	887,68	887,23
O_{II}	q...	984,1	985,39	924,78	924,94
O_{III}	q...		983,40	926,65	926,66
P(?).........		–	977,29	932,44	$L_{III}P_{IV,V}$?

79 Au.

Émission.		λ antér. (*).	λ u. x.	ν/R obs.	ν/R calc.
L_{II} O_I	γ_3 d...	(907,9)	908,11	1003,48	–
L_{III} O_I	β_7 d...	(1049,8)	1047,62	869,85	–
L_{II} N_{VI}	γ'_8 q...	906,7	906,52	1005,24	–
L_{III} $N_{VI,VII}$	β'_7 q...	1045,4	1045,44	871,66	
L_I M_I	i....	–	1132,97	804,32	804,87
N_I	i....	911,3	911,24	1000,03	1001,23
N_{IV}	q...	884,0	883,87	1031,00	1031,24
N_V	q...	882,6	882,56	1032,53	1032,52
$N_{VI,VII}$	q...	–	–	–	1050,92
O_I	i....	–	869,00	1048,64	1049,16
$O_{IV,V}$	q...	862,2	862,28	1056,81	1056,95
L_{II} M_{II}	i....	–	(1168,47)	(779,88)	779,54
M_{III}	q...	1125,5	1125,73	809,49	809,44
M_V	q...	1072,9	1073,56	848,83	849,01
N_{II}	i....	–	–		964,00
N_{III}	q...	938,6	938,38	971,11	971,29
N_V	q...	–	γ_1	–	986,84
O_{II}	i....	–	905,64	1006,22	1006,06
O_{III}	q...	904,5	904,50	1007,48	1007,44
P_I	d...	–	–	–	
L_{III} M_{II}	q...	–	1410,82	645,91	645,91
M_{III}	q...		1348,60	675,71	675,81
N_{II}	q...	1097,7	1097,43	830,37	830,37
N_{III}	q...	1087,7	1088,08	837,50	837,66
O_{II}	q...	1043,4	β'_7	–	872,43
O_{III}	q...		1042,77	873,89	873,81
P(?).........		–	1036,68	879,03	$L_{III}P$ ou satell. β_5

TABLEAU I (*suite*).

Satellites.	82 Pb. λ antér. (*).	82 Pb. λ u. x.	82 Pb. ν/R.	82 Pb. Δν/R.		81 Tl. λ antér. (*).	81 Tl. λ u. x.	81 Tl. ν/R.	81 Tl. Δν/R.		79 Au. λ antér. (*).	79 Au. λ u. x.	79 Au. ν/R.	79 Au. Δν/R.	
Région γ. γ'_1....	–	833,8$_5$	1092,8$_5$	+ 5,4$_4$		861,3	861,2$_6$	1058,0$_6$	+5,5$_4$			(920,2$_0$)	(990,2$_9$)	(+4,7$_2$)	
γ'_2....	–	817,4$_6$	1114,7$_6$	+27,3$_5$	à γ_1		–	γ_6	–	à γ_1	899,4	899,5$_7$	1013,0$_0$	+27,4$_3$	à γ_1
γ''_2....	–	–	–	–		–	Pb γ_1	Tl γ_3	–		893,3	892,9$_9$	1020,4$_7$	+34,9$_0$	
Région β. β^{I}_2....	975,9	975,6$_1$	934,0$_5$	+ 4,4$_1$		1003,4	1003,4$_8$	908,1$_1$	+ 4,3$_3$		1062,9	1062,8$_8$	857,3$_6$	+ 4,1[illegible]	
β^{II}_2....	974,3	974,2$_4$	935,3$_6$	+ 5,7$_2$	à β_2	1001,9	1001,9$_9$	909,4$_6$	+5,6$_8$	à β_2	1061,3	1061,3$_0$	858,6$_3$	+ 5,4$_2$	à β_2
β^{III}_2....	970,0	969,2$_4$	940,1$_9$	+10,5$_5$		–	β_3	–	–		1056,6	–	–	–	
β^{IV}_2....	–	β_3	–	–		993,8	–	–			1052,7	–	–	–	
β^{V}_2....	–	–	–	–		–	–	–	–		1035,4	–	–	–	
β^{VI}_2....	948,3	–	–			–	–	–	–		1032,3	β^{I}_5 β^{II}_5	*N.-B.* (¹)	–	
β^{VII}_2....	946,4	–	–	–		–	–	–	–		1029,9		–	–	
β^{I}_5....	–	944,8$_7$	964,4$_4$	+ 5,8$_2$	à β_5		972,49	937,0$_5$	+5,8$_9$	à β_5	–	1032,0$_0$	883,0$_1$	+ 5,3$_7$	à β_5
β^{II}_5....		943,4$_2$	965,9$_2$	+ 7,3$_0$			971,19	938,3$_0$	+7,1$_1$			1030,3$_7$	884,4$_1$	+ 6,7$_7$	
Région α. α'....	*N.-B.* (²)	1170,5	778,5	+ 1,4		–	1202,8$_3$	757,6$_0$	+1,3$_1$		*N.-B.* (³)	1271,4$_6$	716,7$_1$	+ 1,3$_0$	
α''...	1169,29	1169,2$_5$	779,36	+ 2,2$_7$			1201,7$_0$	758,3$_2$	+2,0$_3$			1270,35	717,3$_4$	+ 1,9$_3$	
α^{x}....	1167,85	1167,8$_7$	780,28	+ 3,1$_9$	à α_1	–	1199,9$_9$	759,4$_0$	+3,1$_1$	à α_1	–	1268,63	718,3$_1$	+ 2,9$_0$	à α_1
α_s....	–	1180,0$_5$	772,2$_3$	— 4,8$_6$			1212,1$_6$	751,7$_7$	—4,5$_2$			1280,8	691,8	— 3,9	
α_a....	–	1164,8	782,3	+ 5,2		–	1196,7$_7$	761,4$_4$	+5,1$_5$		–	1265,8	719,9	+ 4,5	

(*) D'après S. KAUFMAN, *Phys. Rev.*, 45, 1934, pp. 385 et 613; F. K. RICHTMYER et S. KAUFMAN, *Phys. Rev.*, 44, 1933, p. 605 ou le *Traité* de Siegbahn.

N. B. (¹) CLAESSON (*Zeits. f. Phys.*, 85, 1933, p. 231) donne 1032,3 et 1031,3 u. x.

N.-B. (²) Voir VALADARES, *Comptes rendus*, 206, 1938, p. 744.

N.-B. (³) Mesures faites par rapport à Au Lα_1 1273,77 et α_2 1285,02 (Y. CAUCHOIS, *Comptes rendus*, 205, 1937, p. 519; 213, 1941, p. 121). J'ai donné de plus $\alpha^{3'}_{II}$ 1269,2; α_j 1272,15; α^{5}_{II} 1274,6; α^{5}_{III} 1275,5.

TABLEAU II.

Élément.	Niveau final probable dans l'absorption L_{III}.	O_I d'après β_7.	$N_{VI,VII}$ d'après β'_7.	$O_{IV,V}$ d'après β_5.	P_I.	$P_{II,III}$.	$P_{IV,V}$.	(R). ν/R	
82 Pb.......	$P_{IV,V}$	—11,6$_8$	— 11,0$_4$	—2,2$_6$	—0,9$_1$	0,6$_8$	0	+0,6$_3$	0,5$_1$
81 Tl.......	$P_{IV,V}$	—10,2$_6$	— 9,0$_6$	—1,2$_5$	(—0,6$_6$)	—0,4$_1$	0	+1,5$_0$	1,3$_0$
79 Au.......	P_I	— 8,1$_9$	— 6,3$_8$	—0,4$_0$	0	+0,2$_6$	–	+1,8$_2$	2,1$_4$

Par comparaison, des fréquences d'absorption L_I, M_{III}, M_{IV} et M_V calculées et mesurées, et à l'aide de l'émission LP, j'ai estimé quelques niveaux très extérieurs des trois atomes étudiés, dont celle d'un niveau semi-réticulaire [noté ici (R)], comme dans de précédents travaux ([3]).

RADIOACTIVITÉ. — *Sur la complexité du rayonnement* γ *du* RaD. Note de M. **Tsien San-Tsiang**, transmise par M. Paul Langevin.

Le rayonnement γ du RaD a été l'objet de plusieurs études. Par la méthode d'absorption et l'analyse magnétique du spectre β, on a été conduit au résultat que le rayonnement γ du RaD est simple, constitué par une raie de 47,2 ekV, dont la conversion dans les niveaux L_I, L_{II}, M_I, N_I donne les quatre raies du spectre β. Les travaux suivants, par les méthodes de la chambre Wilson et de l'absorption dans une chambre d'ionisation, ont permis d'estimer le nombre de quanta γ émis par 100 désintégrations; les résultats ne sont pas tout à fait concordants, soit 3-4 γ d'une part et 10 environ d'autre part pour 100 désintégrations.

Dans un travail plus récent ([1]), en employant un compteur rempli de vapeur de CH^3I sous 9^{cm} de pression comme appareil de détection, Amaldi et Rasetti ont indiqué que le rayonnement γ du RaD n'est pas simple, mais constitué par deux raies d'énergie très voisine. La raie principale a une énergie de 46,6 ekV et la raie moins intense 42,6 ekV. Le rapport de l'intensité de ces deux raies est 5 et le nombre total des quanta émis par 100 désintégrations est 8.

Ayant voulu vérifier le résultat de ces auteurs, nous avons étudié le rayonnement γ du RaD par l'ionisation produite dans une chambre remplie de xénon à la pression atmosphérique ([2]), qui favorise les rayons γ de faible énergie à cause de son grand coefficient d'absorption photoélectrique. Les rayons β secondaires produits dans le gaz sont complètement absorbés.

La source utilisée de RaD en équilibre avec RaE avait une intensité de 9,1 millicuries et l'angle solide utilisé était $9,1 \cdot 10^{-3}$ stéradian. Un aimant, placé entre la source et la chambre d'ionisation, éliminait l'effet du rayonnement β. L'appareil de mesure était un électromètre Compton, le courant produit dans la chambre d'ionisation étant composé au moyen d'un petit quartz piézoélectrique de constante 0,104 U.E.S./Kg.

La courbe d'absorption dans l'aluminium a fourni une valeur de $\mu/\rho = 0,415$, concordant avec celle qui était admise, l'énergie correspondante du rayon γ

([3]) Y. Cauchois, *Comptes rendus*, 214, 1942, p. 68; *Disqu. Mat. et Phys.*, 2, F. 2, 1942, p. 319.

([1]) E. Amaldi et F. Rasetti, *Ricerca Sci.*, 10, 1939, p. 111.

([2]) Tsien San-Tsiang, *Journ. Phys. et Rad.*, 3, 1942, p. 1.

étant 47 ekV. Le courant produit dans la chambre à xénon, dû aux rayons γ du RaD, était 0,00054 U.E.S. par millicurie après correction de l'absorption, la longueur efficace de la chambre étant 15^{cm}.

Ensuite, pour distinguer les raies d'énergie très voisine dans le domaine des rayons X, nous avons utilisé des écrans de différentes matières dont la discontinuité K d'absorption est dans la région des énergies étudiées ([3]). Ces écrans étaient constitués par des oxalates de terres rares de même masse superficielle (100 mg/cm²). Les résultats sont groupés dans le tableau :

Élément	$_{57}$La.	$_{58}$Ce.	$_{59}$Pr.	$_{60}$Nd.	$_{62}$Sm.
Discontinuité K (en ekV) ([4])	38,95	40,46	42,00	43,54	46,86
Courant d'ionisation observé en unité arbitraire	28,3±0,2	28,0±0.2	27,3±0,2	28,2±0,2	40,1±0,2

Étant donnée la variation continue de l'absorption des rayons γ par les divers éléments en fonction de leur numéro atomique, si l'énergie des rayons γ est éloignée de la discontinuité K des corps utilisés, nous devons nous attendre à une légère augmentation continue de l'absorption en fonction du numéro atomique ou, ce qui revient au même, à une légère diminution continue du courant observé. C'est ce que nous avons observé pour La, Ce et Pr. En passant de Pr à Nd, le courant d'ionisation augmente au lieu de diminuer, ce qui indique qu'il pourrait exister une raie γ dont l'énergie est comprise entre 42,00 et 43,54 ekV. Nous l'appelons la raie B. Ensuite, l'augmentation brusque du courant, quand on passe de Nd à Sm, indique la présence de la raie γ principale de RaD dont l'énergie est comprise entre 43,54 et 46,86 ekV. Nous l'appelons la raie A. La valeur habituellement admise de 47,2 ekV pour la raie A est supérieure à celle indiquée par notre expérience, et nous croyons qu'une étude du spectre γ par la méthode de diffraction serait nécessaire pour confirmer l'existence de la faible raie B et fixer leurs énergies exactes.

En employant la relation empirique du saut d'absorption pour la discontinuité K ([5]) : $\delta_K = E_K/E_{L_I}$, où E_K et E_{L_I} sont les niveaux K et L_I du corps considéré, nous obtenons le rapport de l'intensité de ces deux raies

$$\frac{I_A}{I_B} = 12 \pm 7.$$

Les valeurs absolues des nombres de quanta γ calculées sont :

([3]) F. Joliot et I. Curie, *Comptes rendus*, 190, 1929, p. 1292; L. W. Alvarez, *Phys. Rev.*, 54, 1938, p. 486.

([4]) M. Siegbahn, *Spectroskopie der Röntgenstraklen*, 1931. En adoptant la nouvelle valeur Eλ = 12,39 où E = l'énergie des quanta γ en ekV et λ = la longueur d'onde du rayon γ en Å.

([5]) E. Jönsson, *Inaugural Dissertation*, Upsala, 1928.

$I_A = 3,8 \pm 0,8$ γ pour 100 désintégrations;

$I_B = 0,3 \pm 0,2$ γ pour 100 désintégrations, en prenant 23,2 eV pour l'énergie nécessaire à la production d'une paire d'ions dans le xénon ([6]) et $3,68.10^7$ pour le nombre de désintégrations par millicurie ([7]).

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Détermination de la période radioactive du vanadium de masse* 52. Note de M. **Julien Martelly**, présentée par M. Aimé Cotton.

Une première détermination de la période de ^{52}V fut faite par Fermi et ses collaborateurs ([1]), qui ont mis en évidence ce radioélément par la réaction $^{51}V(n, \gamma)^{52}V$. La valeur trouvée était 3,75 minutes. Plus récemment H. Walke ([2]), ayant repris cette détermination en formant ^{52}V par la réaction précédente et par plusieurs autres processus nucléaires, trouve 3,9 min. $\pm$ 0,1 min., valeur qui fut admise dans les tables de constantes les plus récentes. Ces auteurs utilisaient, pour mesurer les activités, une chambre d'ionisation associée à un électromètre. Ayant à effectuer des mesures de l'énergie quantique des rayons γ émis par cette substance, nous avons procédé à une nouvelle détermination de sa période, dont la connaissance précise est nécessaire.

Le radiovanadium 52 était obtenu par la réaction $^{51}V(n, \gamma)^{52}V$ en irradiant de l'oxyde V^2O^5 par les neutrons ralentis dans la paraffine, émis par le cyclotron du Laboratoire de M. Joliot au Collège de France. Les différents échantillons d'oxyde de vanadium traités avaient trois provenances différentes : un produit pur de la maison Rhône-Poulenc; un culot de V^2O^5 cristallisé par fusion dans un creuset, dû à l'obligeance de M. Gain; $3^g,8$ de V^2O^5 en poudre obtenu par M. Morette ([3]) après calcination du métavanadate d'ammonium. L'étude de la décroissance a été faite au moyen d'une chambre d'ionisation étanche de capacité $0^l,8$ contenant de l'argon sous une pression de 3^{atm}. Le rayonnement γ pénètre par une fenêtre d'aluminium de 1/10 de millimètre d'épaisseur et de diamètre 6^{cm}. Cette chambre est surmontée d'un électromètre monofilaire Pohl, son électrode collectrice étant reliée directement au fil sans conducteur intermédiaire; la capacité de l'ensemble est ainsi réduite à 5^{cm}. L'activité est mesurée tantôt par la vitesse de déviation du fil, tantôt par la méthode de compensation, en faisant varier la tension de la chambre d'ionisation qui forme armature d'un condensateur dont l'autre armature est l'électrode isolée reliée au fil de l'électromètre. La chambre a une tension de

---

([6]) R. Naidu, *Ann. de Phys.*, 1, 1934, p. 120.

([7]) R. Grégoire, *Ann. de Phys.*, 2, 1934, p. 161.

([1]) E. Almadi, O. d'Agostino, E. Fermi, B. Pontecorvo, F. Rasetti et E. Segré, *Proc. Roy. Soc.* (*London*), A, 149, 1935, p. 522.

([2]) H. Walke, *Phys. Rev.*, 52, 1937, p. 777.

([3]) *Thèse*, Paris, 1937.

400 volts et sa variation, de 20 volts au plus, n'a aucune influence décelable sur l'intensité du courant collecté.

Corrections. — On a retranché des mesures le mouvement propre et les activités de plus longue période provoquées par les neutrons dans le vanadium lui-même (réaction $n, 2n$) ou, éventuellement, dans les impuretés. Grâce à une irradiation brève, de quelques minutes, ces activités parasites sont toujours faibles, et dans le cas du dernier échantillon, particulièrement pur ($3^g,8$ de V^2O^5 en poudre), elles sont totalement inobservables. Pour le calcul de l'intensité déduite de chaque mesure, il a été tenu compte de la décroissance au cours de la mesure elle-même; il est facile de voir que l'incertitude sur la période n'entraîne dans ce terme correctif qu'une erreur négligeable. Enfin les pertes par recombinaison d'ions aux intensités élevées ont été corrigées grâce à un étalonage avec ^{128}I.

Discussion des mesures. — Pour chaque expérience nous avons représenté graphiquement les résultats, non par les variations de logI en fonction de l'époque θ minutes de la mesure, mais par les variations de $\text{Log}\,I - \text{Log}\,e^{-\lambda_0\theta}$, λ_0 étant la constante radioactive correspondant à la période de référence 3,9 minutes. Cette représentation est très sensible au voisinage de cette période et permet une détermination graphique très précise avec une échelle de temps réduite. La variation exponentielle de I se traduit encore par une droite qui serait horizontale si la période était 3,9 minutes. En fait, les points s'alignent très bien sur une droite inclinée correspondant à la période 3,75 minutes. Les fluctuations sont de l'ordre de 0,04 dans l'échelle des logarithmes, soit 1 % d'erreur pour une mesure individuelle. Il est intéressant de remarquer que si l'on ne corrige pas les pertes, le début de la courbe, entaché d'une erreur systématique, peut très bien se représenter sur un intervalle de 20 minutes (environ 5 périodes) par une droite à laquelle correspond une période apparente trop élevée. Ainsi s'expliquent les valeurs comprises entre 3,8 et 4,0 minutes trouvées par H. Walke, dont les mesures s'étendent sur une dizaine de minutes seulement. Nos expériences vérifient exactement à la précision des mesures la décroissance exponentielle de l'activité sur un intervalle de 13 périodes, les intensités variant de 0,2 à $2,10^{-5}$ U.E.S.

La détermination de la période T ne peut être faussée par une impureté de période nettement différente, soit plus grande, soit plus petite; en effet, dans l'un et l'autre cas, celle-ci donnerait à la courbe une concavité tournée vers le haut. Seule est à redouter une impureté de période voisine $T(1+\varepsilon)$. Soit q la fraction de l'activité totale qui lui revient; le calcul montre qu'elle conduirait à une période apparente $T(1+q\varepsilon)$. Ainsi une erreur de 1 % pourrait être causée par une impureté dont l'activité serait 10 % de celle de ^{52}V et dont la période différerait de 10 %. Une semblable éventualité est bien improbable. Enfin nous avons obtenu un contrôle de nos expériences en mesurant suivant la même méthode la période de l'iode radioactif ^{128}I *soigneusement* débarrassé

de toute trace de brome par précipitation de I^2Pd (4). Notre résultat (25,03 ± 0,10 minutes) est en parfait accord avec la valeur 24,99 ± 0,02 donnée par Hull et Seelig (5) après un étalonnage rigoureux.

Résultats. — Les différentes expériences, de précisions inégales, ont fourni, par détermination graphique, les valeurs suivantes de la période en minutes : mesures à temps constant : 3,700, 3,751; mesures à charge constante : 3,722, 3,741, 3,745, 3,756, 3,766. En faisant une moyenne pondérée nous obtenons 3,740, et nous calculons pour cette moyenne une erreur moyenne quadratique absolue de 0,007.

En conséquence nous attribuons au vanadium 52 la période 3,74 ± 0,01 min.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les propriétés magnétiques de l'oxygène adsorbé par le charbon actif.* Note de M. **Clément Courty**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Quelques chercheurs ont étudié, par l'intermédiaire des constantes magnétiques, le phénomène si complexe de l'adsorption. En 1928, S. S. Bhatnagar, K. N. Mathur et P. L. Kafur (1) ont montré que le chlorure ferrique, le chlorure nickeleux, le chlorure cobalteux, le chlorure manganeux, sels tous paramagnétiques, paraissent être dimagnétiques lorsqu'ils sont adsorbés par le charbon de noix de coco.

En 1939, R. Juza et R. Langheim (2) étudient l'absorption de l'oxygène par le charbon de sucre, activé au chlore, par l'intermédiaire des mesures magnétiques en admettant dans leurs calculs que la susceptibilité de l'oxygène adsorbé est la même que celle de l'oxygène moléculaire gazeux et que celle du charbon ne varie pas pendant le phénomène.

Cependant, en 1926, Hammar (3) avait montré que le coefficient d'aimantation de l'hydrogène, de l'oxygène et du gaz carbonique, était proportionnel à la pression entre 0 et 760mm; et, par une méthode entièrement différente, E. Lehrer, la même année (4), avait confirmé ces résultats pour ces mêmes gaz et l'argon.

L'oxygène étant, à coup sûr, fortement comprimé dans le charbon actif, il était difficile d'admettre la même valeur pour la susceptibilité magnétique de l'oxygène libre ou adsorbé, bien que P. Curie, dans sa Thèse (5), ait écrit que

(4) Cf. P. Süe et J. Beydon, *Bull. Soc. Chim.* (sous presse).
(5) *Phys. Rev.*, 60, 1941, pp. 553 à 556.

(1) *Indian J. Phys.*, 3, 1928, part. I, p. 53.
(2) *Z. f. Electrochem.*, 45, 1939, p. 689.
(3) *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 12, 1926, p. 544.
(4) *Ann. der Physik*, 81, 1926, p. 229.
(5) *Ann. Chim. et Phys.*, 5, 1895, p. 337.

le coefficient d'aimantation de l'oxygène était indépendant de la pression, à la précision des mesures près.

Tout récemment, Boutaric et Mlle Berthier ([6]) ont montré que le coefficient d'aimantation de l'hydroxyde ferrique ou du chlorure ferrique était plus fort à l'état adsorbé sur la bentonite qu'en suspension colloïdale (hydroxyde) ou en solution (chlorure).

On voit donc que le champ de la recherche, dans le domaine des phénomènes d'adsorption en relation avec les propriétés magnétiques, est à peine exploré.

Depuis bientôt deux ans, nous étudions les relations entre les coefficients d'aimantation du charbon actif et ses constituants (le fer qui le souille, l'air et l'eau qui sont toujours à son contact), et les quelques Mémoires publiés ici-même ([7]) nous ont amené à penser que l'air inclus dans le charbon n'avait pas les mêmes constantes physiques que l'air ambiant.

L'air n'étant pas un composé défini, nous avons d'abord étudié le comportement de l'oxygène à cet égard.

L'étude s'est révélée difficile. En effet, si l'on veut dégazer le charbon actif, il faut le chauffer longtemps dans le vide aux environs de 900°. A cette température, les oxydes métalliques contenus dans le solide sont réduits partiellement ou totalement par le charbon, et l'oxyde ferrique en particulier, quoique en faible quantité, confère au charbon, après réduction, un magnétisme tel que toute mesure sérieuse est impossible.

Un essai de vide très poussé, réalisé, grâce à l'obligeance de M. L. Dunoyer, sur du charbon fortement chauffé au bec Mecker, a donné une substance très fortement magnétique qui, une fois amenée à froid au contact de l'oxygène, s'est échauffée à un tel point que l'existence d'une combustion spontanée dans le tube ne pouvait être mise en doute. Le magnétisme du charbon ainsi oxydé avait d'ailleurs considérablement décru, le fer réduit étant revenu à l'état d'oxyde.

Il a fallu se contenter de sécher le charbon et de le dégazer à froid, donc partiellement, puis, de lui faire adsorber l'oxygène pour faire des mesures magnétiques comparatives ayant un sens. Nous avons donc mis dans une ampoule en verre pyrex, d'une contenance de $1^{cm^3},6$, du charbon de noix de coco activé à la vapeur d'eau et au gaz carbonique; nous avons fait le vide; nous avons scellé l'ampoule, puis nous avons mesuré à la balance magnétique l'écart donné par l'ensemble.

L'ampoule, ouverte ensuite dans de l'oxygène et scellée à nouveau, a donné dans le champ magnétique un nouvel écart qui, rapporté à l'augmentation de masse de l'ensemble, a permis de mesurer le coefficient d'aimantation χ de l'oxygène adsorbé à la température de 23°C.

---

(6) *Journ. Chimie Phys.*, 39, 1942, p. 129.

(7) *Comptes rendus*, 214, 1942, p. 823; 215, 1942, pp. 18 et 461.

Nous avons trouvé ainsi $10^6\chi = +107,5$, à 0,5 % près. E. Bauer, P. Weiss et A. Piccard ont donné, par une autre méthode, $10^6\chi = +107,8 \pm 0,3$ ([8]), à la température de 20°C. Si donc l'air adsorbé par le charbon actif a un coefficient d'aimantation différent de celui de l'air ambiant, ce n'est pas à cause de l'oxygène seul que le phénomène se produit, comme nous étions en droit de le croire. Il y a lieu de soupçonner un rôle actif de l'eau.

Il est bon de remarquer cependant que, les charbons actifs servant de support, il est possible de mesurer le coefficient d'aimantation d'un gaz par cette méthode, qui permet de concentrer sous un faible volume de très appréciables masses gazeuses.

Elle peut rendre de très grands services dans le cas de gaz difficiles à liquéfier, adsorbés sans modification chimique par les charbons, et même doit permettre de voir ces modifications chimiques lorsqu'elles se produisent.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelle méthode de préparation d'amines secondaires et tertiaires.* Note de MM. **Charles Prévost** et **Hubert Cerf de Mauny**, présentée par M. Marcel Delépine.

Une amine aliphatique secondaire ou tertiaire s'additionne facilement à une molécule de formaldéhyde pour former une méthylolamine; par exemple, avec la diéthylamine,

$$(C^2H^5)^2NH + HCHO = (C^2H^5)^2NCH^2OH.$$

L'acide chlorhydrique gazeux agissant sur une solution de ce corps salifie la fonction amine, puis estérifie l'hydroxyle; nous pensons qu'ainsi nous devons obtenir la chlorométhyldiéthylamine à l'état de chlorhydrate

$$(C^2H^5)^2NCH^2Cl, ClH.$$

De même que les éthers chlorométhyliques réagissent avec les organomagnésiens selon l'équation

$$RMgX + ClCH^2OCH^3 \rightarrow RCH^2OCH^3 + MgXCl,$$

en faisant réagir la chlorométhyldiéthylamine sur un organomagnésien mixte, on peut attendre

$$(C^2H^5)^2NCH^2Cl + RMgX \rightarrow RCH^2N(C^2H^5)^2 + MgXCl.$$

Faute de pouvoir isoler le composé $(C^2H^5)^2NCH^2Cl$, ou à défaut son chlorhydrate, nous avons utilisé, pour tenter la condensation, le produit brut de l'action de ClH sur la méthylolamine, d'où une grosse perte de magnésien qui agit d'abord sur l'eau, l'acide chlorhydrique en excès et l'acide chlorhydrique combiné.

([8]) *Comptes rendus*, 167, 1918, p. 486.

Nous avons préparé la méthyloldiéthylamine en versant 1^{mol} de diéthylamine en solution aqueuse à 33 % dans un excès de formol placé dans un mélange réfrigérant. Le méthylol formé est relargué par le carbonate de potassium, puis dissous dans le benzène et soumis à l'action d'un courant gazeux d'acide chlorhydrique jusqu'à saturation, en refroidissant.

Nous avons fait réagir le chlorure ainsi formé sur un gros excès de chlorure de butylmagnésium; nous avons obtenu le N-diéthylaminopentane

$$CH^3—(CH^2)^4—N(C^2H^5)^2$$

bouillant à 155° sous 760^{mm}.

En remplaçant le chlorure de butylmagnésium par l'iodure de méthyle, nous avons isolé la triéthylamine PE 90-91° caractérisée par son chlorhydrate dont nous avons dosé le chlore selon Charpentier Volhardt.

Enfin, avec le bromure de phénylmagnésium, nous avons isolé 25^g de N-diéthylbenzylamine PE 209° sous 755^{mm} pour la mise en œuvre de $18^g,5$ de diéthylamine.

Nous avons préparé la méthylolmonométhylamine comme la méthyloldiéthylamine et en suivant le même mode opératoire; la condensation avec le bromure de phénylmagnésium nous a fourni la N-méthylbenzylamine PE 181° sous 760^{mm} caractérisée par son chloraurate PF 138°.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de l'anhydride sélénieux sur le camphre et sur ses dérivés α-substitués.* Note de M. **Jean Vène**, présentée par M. Marcel Delépine.

Il a été antérieurement montré (1) que le camphre (I) pouvait être oxydé en camphoquinone (II) par l'anhydride sélénieux; c'est, à notre connaissance,

$$C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l}CH^2\ (\alpha)\\ |\\ CO\ (\beta)\end{array}\right. \quad (I). \qquad C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l}CO\\ |\\ CO\end{array}\right. \quad (II).$$

le seul composé à noyau camphocéane C^8H^{14} que l'on ait jusqu'ici essayé d'oxyder par SeO^2. Cette oxydation laissant le noyau camphocéane inaltéré, nous nous sommes proposé d'étudier l'action de SeO^2 sur différents groupements liés à ce noyau. Nous publions ici l'essentiel des résultats obtenus dans une première série d'expériences faites sur le camphre lui-même et sur ses dérivés substitués en α.

I. *Action sur le camphre.* — *a.* En milieu alcool éthylique. En chauffant à reflux pendant 8 heures un excès de SeO^2 avec une solution éthylique de

(1) J. Allard, *Thèse*, Bordeaux, 1933, p. 97; W. C. Evans, J. M. Ridgton et J. L. Simonsen, *J. Chem. Soc.*, 1934, p. 137; H. Rupe et A. T. di Vignano, *Helv. Chim. Acta*, 20, 1937, p. 1081.

camphre, on n'obtient finalement qu'un mélange renfermant environ 73 % de camphre et 27 % de camphoquinone; ainsi l'oxydation a porté sur le quart seulement du camphre de départ.

b. En milieu toluénique ou xylénique. Si l'on substitue le toluène ou le xylène à l'alcool dans l'expérience précédente, il ne reste en fin d'opération que 10 à 12 % de camphre, mélangé à 90-88 % de camphoquinone que l'on peut purifier par entraînement à la vapeur d'eau.

c. En milieu anhydride acétique. Bien que ce solvant soit partiellement oxydé par SeO^2, il permet, moyennant une consommation de SeO^2 un peu supérieure à celle consentie en milieu toluénique ou xylénique, de préparer la camphoquinone avec le meilleur rendement (95 % brut environ); il y a intérêt à réduire le plus possible la quantité de solvant employé.

Le chauffage direct d'un mélange de SeO^2 et de camphre conduit également à la camphoquinone, mais ce procédé est peu indiqué pour la préparation d'une quantité importante de ce composé.

II. *Action sur l'α-oxycamphre.* — Comme on pouvait s'y attendre, l'α-oxycamphre est transformé plus facilement et plus rapidement que le camphre en camphoquinone; au sein de l'alcool par exemple, la transformation porte au bout de 2 heures sur 40 % du produit de départ et, par chauffage direct d'un mélange de SeO^2 et d'oxycamphre, on obtient en 15 minutes la camphoquinone avec un rendement de 85 %.

III. *Action sur les α-halogénocamphres.* — En milieu anhydride acétique, vers 135°, l'α-bromocamphre n'est pratiquement pas attaqué par SeO^2 : l'action oxydante de celui-ci se porte entièrement sur le solvant. En opérant sans solvant, l'attaque se produit vers 145° sur le bromocamphre fondu; en maintenant pendant 6 heures à 145-150°, il y a oxydation partielle en camphoquinone (Rdt : 55 % environ).

L'α-chlorocamphre conduit de même à la camphoquinone, mais le rendement est de 30 % seulement.

IV. *Action sur l'éthylcamphre.* — L'éthylcamphre est attaqué vers 180-190°; chauffé pendant 2 heures à cette température avec SeO^2 en quantité équimoléculaire, il fournit 12 % de camphoquinone, à côté de camphre et, très probablement, d'éthylènecamphre.

V. *Action sur le benzylcamphre.* — Par chauffage vers 200° avec SeO^2 en quantité équimoléculaire, le benzylcamphre est presque quantitativement transformé par déshydrogénation en benzylidènecamphre (Rdt 95 %). Nous avons vérifié que ce dernier composé n'était pas attaqué par un excès de SeO^2, même par chauffage prolongé à 200°. Cette réaction constitue ainsi un nouveau mode de préparation du benzylidènecamphre : elle montre l'intérêt de l'emploi de SeO^2 pour l'obtention, par un processus oxydant, d'un corps lui-même assez facilement oxydable.

VI. *Action sur l'isonitrosocamphre.* — Si on élève lentement la température

d'un mélange intime de SeO^2 et d'isonitrosocamphre, il se produit une violente déflagration lorsqu'on atteint 85°; la température à laquelle se produit cette réaction brutale ne dépend pratiquement pas des proportions relatives des deux composés, pourvu qu'elles restent du même ordre de grandeur. On peut diminuer la violence de la réaction en incorporant au mélange du sable fin : amorcée par chauffage en un point, elle se propage alors rapidement dans toute la masse, provoquant une forte élévation de température, sans revêtir toutefois une forme explosive. Les principaux produits formés sont : l'α-mononitrile camphorique (Rdt 23 %) et l'anhydride camphorique (Rdt 27 %).

Si l'on opère au sein d'un solvant, on obtient une réaction plus douce qui conduit principalement à ces deux mêmes corps, avec des rendements qui dépendent des conditions opératoires. Par exemple, au sein de l'alcool et après 5 heures de chauffage à reflux, on obtient 20 % de nitrile et 12 % d'anhydride camphorique, tandis qu'en milieu toluénique, les deux composés sont obtenus avec le même rendement de 36 %.

Ainsi, contrairement à ce qui se passait avec les corps précédents, l'action de SeO^2 sur l'isonitrosocamphre provoque la rupture de la liaison directe entre le groupement CO et le C en position α.

Le détail de nos résultats expérimentaux sera publié ailleurs.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les halohydrines de l'hydrobenzoïne obtenues par action des hydracides sur l'oxyde de stilbène.* Note de M. **Daniel Reulos**, présentée par M. Marc Tiffeneau.

Bien que l'hydrobenzoïne et l'isohydrobenzoïne soient depuis longtemps connues, les halohydrines correspondantes n'ont pas encore été décrites. Il semble bien que, dans l'action des hydracides et de leurs générateurs sur ces glycols, il se forme surtout les halogénures du stilbène et de l'isostilbène sans qu'on puisse isoler sûrement les halohydrines intermédiaires.

Nous avons réussi à obtenir ces halohydrines en faisant agir les hydracides sur les oxydes de stilbène et d'isostilbène. La présente Note est consacrée aux halohydrines préparées par action de ClH, BrH et IH sur l'oxyde de stilbène, c'est-à-dire sur le *trans*-diphényl-1.2 époxy-1.2 éthane. Ces halohydrines sont cristallisées ainsi que leurs esters *p*.nitrobenzoïques; ce sont vraisemblablement des dérivés érythro (*cis*), car l'époxyde initial est un *trans* (racémique), et l'on sait que l'action des hydracides sur les époxydes ainsi que le retour de l'halohydrine à l'époxyde ([1a]) sont toujours accompagnés d'une inversion de Walden.

([1]) *a.* Kuhn et Ebel, *Ber. d. chem. Ges.*, 58, 1925, p. 919; *b.* Kuhn et Wagner-Jauregg, *ibid.*, 61, 1928, p. 512; *c.* Lucas et Gould, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 2541 d'après *Chem. Zentr.*, 1942 I, p. 2864; *d.* Winstein et Lucas, *ibid.*, 61, 1939, p. 1580.

Traitées par la potasse ou par la soude à froid, les halohydrines ci-dessus régénèrent l'oxyde de stilbène racémique, c'est-à-dire l'époxyde *trans* dont on était parti. Enfin soumises à l'action du chlorure de thionyle ou de Br^3P, ces halohydrines conduisent respectivement aux halogénures correspondants à point de fusion élevé. La structure *cis* de ces halogénures semble bien établie pour l'un d'eux (²), le chlorure (F 192°), alors qu'elle ne paraît pas l'être aussi rigoureusement pour le bromure (³).

Si, dans ces divers cas, les halogénures de stilbène obtenus sont bien des dérivés méso (*cis*), il faudrait en conclure que l'estérification halohydrique des halohydrines de l'hydrobenzoïne se produit sans inversion de Walden avec formation des *cis* halogénures de stilbène, ce qui concorde avec ce qu'on observe dans l'estérification par BrH, non seulement (¹ᵈ) des acétates des deux bromhydrines du butanediol-2.3 (l'érythro et la thréo), mais aussi de l'érythrobromhydrine du pentanediol (⁴). On sait qu'il n'en est pas de même dans l'estérification chlorhydrique qu'on réalise par action de $SOCl^2$ non seulement sur les acides érythro- et thréo-chloromaliques (¹ᵇ), mais aussi sur les érythro- et thréochlorhydrines du butanediol-2.3 (¹ᶜ).

Chloro-2 diphényl-1.2 éthanol. — Chlorhydrine de l'hydrobenzoïne (⁵). Le stilbène (F 124°), obtenu par déshydratation du diphényl-1.2 éthanol par chauffage avec SO^4KH et purifié par cristallisation dans l'alcool, est transformé en oxyde de stilbène (F 69°) par action du peroxyde de benzoyle sur la solution du carbure dans le chloroforme. On dissout l'époxyde dans 10 fois son poids d'éther anhydre; on agite cette solution éthérée pendant une à deux heures avec un grand excès de ClH concentré (520ᵍ de ClH par litre). La solution éthérée décantée est lavée à l'eau puis au bicarbonate de sodium et enfin séchée et évaporée. Après quelques jours, le résidu cristallise spontanément. On fait recristalliser dans l'éther, puis dans l'éther de pétrole (F 77° *p*-nitrobenzoate F 103-104°). En agitant à froid avec KOH la solution éthérée de cette chlorhydrine, on obtient l'époxyde initial (F 69°). La solution chloroformique de la chlorhydrine, chauffée au bain-marie avec une molécule

---

(²) WEISSBERGER et BACH, *Ber. d. chem. Ges.*, 64, 1931, pp. 1095-1102; WEISSBERGER, *Journ. org. Chemistry*, 2, 1937, p. 245.

(³) McCullough (*Journ. Amer. Chem. Soc.*, 62, 1940, p. 480) cite une communication privée de Weissberger d'après laquelle les dipolmoments électriques des deux bromures, le dl et le méso, présentent des écarts comparables, mais sans indiquer leurs points de fusion respectifs.

(⁴) LUCAS, SCHLATTER et JONES, *Journ. Am. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 23; d'après *Chem. Zentr.*, 1942 II, p. 2354. Les diacétates des érythro- et thréopentanediols sont également transformés par BrH en dibromures, avec une seule inversion de Walden.

(⁵) La même chlorhydrine a été préparée par Mˡˡᵉ Le Tellier et moi en faisant agir ClH sur l'ester sulfureux cyclique qui se forme dans l'action de $SOCl^2$ sur l'hydrobenzoïne.

de chlorure de thionyle, fournit exclusivement le *cis* chlorure de stilbène (F 192°).

Bromo-2 diphényl-1.2 éthanol. — Bromhydrine de l'hydrobenzoïne. Cette bromhydrine se forme plus facilement que la chlorhydrine; on dissout l'oxyde de stilbène dans la plus petite quantité d'éther et l'on agite cette solution à froid pendant deux heures avec un excès (60 à 70 %) d'acide bromhydrique (D = 1,38). Après lavage à l'eau puis au bicarbonate de sodium, on sèche et l'on évapore l'éther. Le résidu cristallise spontanément. On purifie par cristallisation dans l'éther de pétrole (F 86° paranitrobenzoate F 121-122°). Par action de KOH à froid sur la solution éthérée de cette bromhydrine, on régénère l'oxyde de stilbène initial fusible à 69° (trans). Après chauffage au bain-marie de la bromhydrine avec Br^3P, on isole le bromure de stilbène F 237°.

Iodo-2 diphényl-1.2 éthanol. — Iodhydrine de l'hydrobenzoïne ([3]). L'oxyde de stilbène, dissous dans la plus petite quantité d'éther, est agité pendant une heure ([4]) avec un très léger excès (10 à 20 %) d'une solution aqueuse d'acide iodhydrique renfermant 1240^g de IH par litre. La solution éthérée est lavée à l'eau puis à l'hyposulfite de sodium, au CO^3NaH et encore à l'eau. On sèche et l'on évapore. Le résidu cristallise spontanément, et après plusieurs recristallisations dans l'éther de pétrole fond à 95-96°. Cette iodhydrine n'est pas très stable. A la longue ou immédiatement, par simple frottement ou par choc, ou encore sous l'influence du vide, elle se décompose avec libération d'iode et formation de stilbène. Par agitation avec une solution aqueuse concentrée de nitrate d'argent, il n'y a pas transposition du type hydrobenzoïnique avec formation d'aldéhyde diphénylacétique; on régénère le stilbène.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelles transpositions semihydrobenzoïnique et semipinacolique dans les séries du méthyl-2 — et de l'éthyl-2 phényl-1 butène-3 diol-1.2.* Note de M. **Yves Deux**, présentée par M. Marc Tiffeneau.

Dans nos recherches antérieures concernant l'influence qu'exercent les radicaux éthyléniques sur les mécanismes transpositeurs dans les diverses séries des α-glycols et de leurs dérivés, nous nous sommes toujours efforcé de réaliser les quatre réactions transpositrices jusqu'ici employées dans ce domaine : déshydratation de ces glycols, déshalogénation de leurs halohydrines, désamination des aminoalcools qui en dérivent, et enfin isomérisation des époxydes correspondants.

Nous avons tenu à procéder de même dans l'étude des transpositions auxquelles donnent lieu ces quatre réactions lorsqu'on les applique aux quatre composés qui en sont le point

de départ et qui dérivent des carbures $C^6H^5-CH=C(R)CH=CH^2$. Nous nous sommes proposé de comparer dans ces composés l'influence exercée par la nature des radicaux substituants, à savoir un phényle, d'une part, et, de l'autre, deux radicaux aliphatiques dont l'un est un radical non saturé, le vinyle, et le second un méthyle ou un éthyle.

I. *Série du méthyl-2 phényl-1 butène-3 diol-1.2*

$$C^6H^5-CHOH-COH(CH^3)CH=CH^2.$$

La déshydratation de ce glycol et l'isomérisation de l'époxyde correspondant nous ayant fourni antérieurement le phénylméthylvinylacétaldéhyde [1] par transposition semihydrobenzoïnique, il restait à étudier, dans cette série, la déshalogénation des halohydrines correspondantes, et la désamination des aminoalcools qui en dérivent. Nous n'avons pu effectuer ces deux réactions qu'avec les dérivés à hydroxyle tertiaire qui se sont montrés seuls abordables.

1° *Déshalogénation des halohydrines* $C^6H^5-CHX-C(OH)(CH^3)CH=CH^2$. *Formation de* $CH^2=CH(C^6H^5)CH-CO-CH^3$ (transposition semipinacol.).

a. Déshalogénation argentique de l'iodhydrine ($X=I$). — La solution éthérée de l'iodhydrine obtenue en faisant agir I et HgO sur le carbure diénique $C^6H^5-CH=C(CH^3)CH=CH^2$ a été, après lavage approprié, traitée directement par une solution concentrée de NO^3Ag. On obtient ainsi un produit $Éb_{14}$ 110-111°; N_D^{20} 1,581, fixant le brome et donnant oxime (F 101-102°) et semicarbazone (F 138-139°); c'est la phényl-3 pentène-1 one-2: en effet son hydrogénation catalytique (Ni Raney) conduit au produit saturé correspondant (semicarbazone F 187-188°) qu'on a identifié avec $C^6H^5(C^2H^5)CH-CO-CH^3$, obtenu synthétiquement par oxydation acétochromique du carbinol résultant de l'action de $C^6H^5-CHMgBrC^2H^5$ sur CH^3CHO.

b. Déshalogénation magnésienne de la chlorhydrine ($X=Cl$). — Cette chlorhydrine a été obtenue par action de la chlorurée sur le même carbure diénique que ci-dessus. A la longue elle cristallise spontanément de sa solution cyclohexanique, F 84-85°. Par action d'une molécule de $BrMgC^2H^5$ puis chauffage, il y a perte de BrMgCl et formation de la cétone ci-dessus.

La phényl-3 pentène-1 one-2, obtenue dans ces deux déshalogénations, résulte d'une transposition semipinacolique avec migration préférentielle et exclusive du vinyle, celui-ci l'emportant ainsi sur le méthyle. D'autre part il découle de ces faits que les deux halohydrines, chlorhydrine et iodhydrine, possèdent un hydroxyle tertiaire, d'où l'on peut conclure que dans la fixation de XOH sur le diène initial, l'atome d'halogène s'est placé près du C^6H^5, si bien que la capacité affinitaire de ce radical est inférieure à celles du vinyle et du méthyle associées.

(1) Y. Deux, *Comptes rendus*, 206, 1938, p. 1017.

2° *Désamination nitreuse de* $C^6H^5CH(NH^2)—C(OH)(CH^3)CH=CH^2$: *formation de phényl-3 pentène-1 one-4 (transposition semipinacolique).* — L'aminoalcool a été préparé par chauffage en tube scellé (2 heures à 110-120°) de l'époxyde en présence d'un grand excès d'ammoniaque (picrate F 213-214°). La désamination par NO^2H naissant, selon la technique habituelle, a fourni une cétone non saturée identique à celle ci-dessus décrite.

II. *Série de l'éthyl-2 phényl-1 butène-3 diol-1.2*

$$C^6H^5-CHOHCOH(C^2H^5)CH=CH^2.$$

Dans cette série on n'a examiné jusqu'ici ([2]) que la déshalogénation de l'iodhydrine, qui conduit au phényl-3 hexène-1 one-4 (transposition semipinacolique) et l'isomérisation de l'époxyde correspondant en phénylvinyléthylacétaldéhyde (transposition semihydrobenzoïnique); il restait donc encore à étudier la déshydratation du phénylvinyléthylglycol et la désamination d'un des deux aminoalcools du même type, celui qu'on obtient dans l'action de NH^3 sur l'époxyde.

1° *Déshydratation de l'éthyl-2 phényl-1 butène-3 diol-1.2; formation de phényl-2 éthyl-2 butène-3 al (transposition semihydrobenzoïnique).* — Ce glycol (F 93-94° di-*p*.nitrobenzoate F 107-108°) a été obtenu par action de l'eau acidulée (0,05 N) à 70-80° pendant 2 heures sur l'époxyde. La déshydratation qui a été effectuée par chauffage avec SO^4H^2 à 30 % fournit le phényl-2 éthyl-2 butène-3 al $É_{15}$ 116-117° (sa semicarbazone F 160° et son oxime F 98-99°).

Il y a donc transposition du type semihydrobenzoïnique et par conséquent élimination de l'hydroxyle tertiaire, ce qui permet de conclure que la capacité affinitaire du phényle est inférieure à celles du vinyle et de l'éthyle associées. Cette conclusion était déjà rendue probable par ce que nous savons à la fois sur l'isomérisation de l'époxyde saturé correspondant et sur la déshydratation du phényldiéthylglycol.

2° *Désamination nitreuse de* $C^6H^5—CH(NH^2)—C(OH)(C^2H^5)CH=CH^2$. — Cet aminoalcool a été obtenu à partir du même époxyde que ci-dessus en faisant agir NH^3 en tube scellé (picrate F 145-146° au bloc Maquenne). Par désamination nitreuse, on obtient un composé non saturé ($É_{15}$ 121-122°, semicarbazone F 148°, oxime F 99°) qui est identique à la phényl-3 hexène-1 one déjà obtenue antérieurement par déshalogénation de l'iodhydrine.

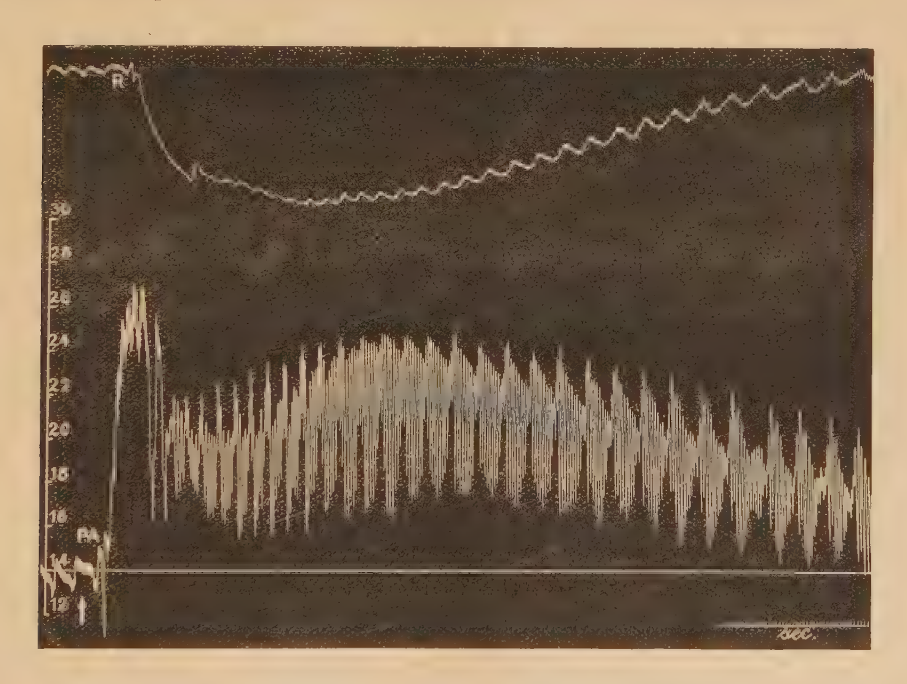
([2]) Y. Deux, *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 1090.

PHARMACODYNAMIE. — *Effets sur la pression artérielle des produits de transformation des fonctions amines du para-aminobenzoyl-diéthylaminoéthanol.* Note de M. **René Hazard** et Mlle **Élisabeth Corteggiani**, présentée par M. Marc Tiffeneau.

L'étude que nous avons entreprise des relations qui lient les actions physiologiques à la constitution du para-aminobenzoyl-diéthylaminoéthanol

$$NH^2-C^6H^4-COO-CH^2-CH^2-N(C^2H^5)^2$$

(dont le chlorhydrate est utilisé sous le nom déposé de *novocaïne* et que nous désignerons par les lettres P. A. D.) a porté tout d'abord sur les effets tensionnels des produits de transformation des deux fonctions amines.



Action vasoconstrictive et hypertensive de l'iodométhylate de para-aminobenzoyl-diéthylaminoéthanol.

Chien ♂, 7^{kg}, chloralosé. Enregistrement de la pression carotidienne (PA) avec repère à 14^{cm} Hg et des variations du volume du rein (R); temps en secondes. A la flèche, injection intraveineuse de 1^{mg} par kg d'iodométhylate de para-aminobenzoyl-diéthylaminoéthanol.

1° *L'iodométhylate de P. A. D.*, obtenu par fixation de l'iodure de méthyle sur la fonction amine tertiaire (F 139°), soluble dans l'eau, provoque par injection intraveineuse chez le chien chloralosé, après un crochet d'hypotension plus ou moins marqué, une hypertension notable, avec vasoconstriction

périphérique, même à dose faible ($0^g,001$ par kilogramme). L'action n'est pas immédiatement renouvelable en général.

L'hypertension entraîne la bradycardie réflexe habituelle, que supprime la vagotomie ou l'action préalable de l'atropine. Sur le cœur soustrait à l'influence du vague, ou sur le cœur isolé, l'iodométhylate développe une action inotrope positive. Il se comporte essentiellement sur le cœur et la pression comme un sympathomimétique : l'effet hypertenseur qu'il provoque est supprimé, parfois même inversé par l'yohimbine; il s'accompagne d'hyperglycémie; il est dû en partie au moins à une décharge d'adrénaline, car il est diminué par surrénalectomie double. L'effet vasoconstricteur ne se manifeste sur les vaisseaux isolés que pour des doses élevées et d'une manière lente et non réversible par lavage.

Comme la nicotine, l'iodométhylate voit ses effets vasculaires supprimés par la spartéine, mais des doses élevées de celle-ci sont parfois nécessaires.

2° *L'ester acétique du P. A. D.* (F 74°), obtenu par acétylation de la fonction amine primaire (solubilisé par acidification légère), exerce une action hypotensive en général plus marquée pour les mêmes doses que le P. A. D.

3° *L'iodométhylate d'acétyl P. A. D.* (F 182-183°), obtenu par le blocage simultané des deux fonctions amines, soluble dans l'eau, n'exerce qu'un effet hypertenseur très faible, même à dose élevée ($0^g,01$ par kilogramme).

Ainsi la transformation de la fonction amine tertiaire du P. A. D. en ammonium quaternaire produit une véritable inversion des effets de cet ester sur la pression artérielle, alors que l'acétylation de la fonction amine primaire respecte ou renforce au contraire les effets hypotenseurs. L'iodométhylation et l'acétylation simultanées enlèvent à la molécule presque toute activité sur la pression artérielle.

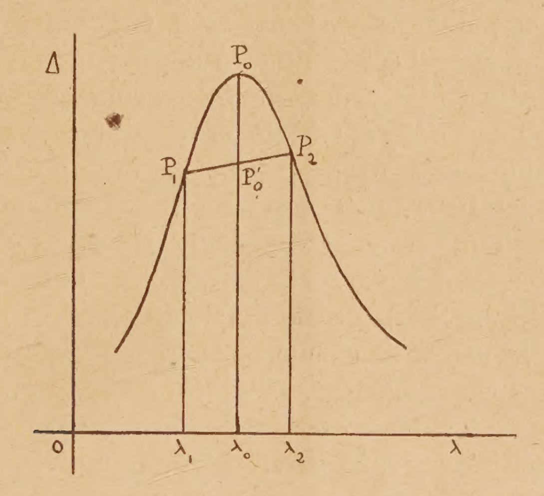
PHYSIQUE BIOLOGIQUE. — *Dosage spectrophotométrique du calciférol en milieu organique complexe.* Note de M. **Michel Vacher** et Mlle **Yvonne Lortie**, présentée par M. Maurice Javillier.

Dans la réaction de la vitamine D sur le trichlorure d'antimoine en solution chloroformique, il apparaît une bande d'absorption vers 5000 Å, dont l'intensité atteint son maximum au bout d'un certain temps. Le présent travail précise ces connaissances et les utilise au dosage spectrophotométrique du calciférol en milieu complexe.

Par spectrophotométrie photographique, nous obtenons les courbes $\Delta = f(\lambda)$ donnant la densité du mélange réagissant en fonction de la longueur d'onde. Le réactif employé est une solution à 14,40 % en masses de trichlorure d'antimoine dans le chloroforme. A $2^{cm^3},5$ de réactif, on ajoute la prise d'essai (1^{cm^3}

de solution chloroformique). Le calciférol donne une bande large de 452 Å, dont, au cours du temps, la densité croît, atteint, pour la longueur d'onde λ_0 5000 Å, sa valeur maximum correspondant au coefficient $E^{1\%}_{1\text{cm}}$ 245, quatre minutes après le déclenchement de la réaction, puis décroît. La plupart des impuretés des extraits sont des stérols, qui réagissent presque tous dans les conditions de l'expérience.

Une première sélection du calciférol est obtenue par photométrie hétéro-



chrome en bande étroite : au lieu de mesurer la densité totale Δ_0 pour la longueur d'onde λ_0, nous mesurons la différence $d\Delta$ entre Δ_0 et la densité Δ_m moyenne arithmétique des densités Δ_1 et Δ_2 correspondant respectivement aux longueurs d'onde λ_1 et λ_2 convenablement choisies de part et d'autre de λ_0. Ceci revient à mesurer, sur la courbe $\Delta = f(\lambda)$, la flèche $P'_0 P_0$ de l'arc $P_1 P_2$, où P_0 est le point de la courbe d'abscisse λ_0 et P_1, P'_0, P_2, les points de la corde d'abscisses respectives λ_1, λ_0, et λ_2. Cette méthode élimine l'influence des impuretés dans la mesure où, dans la bande $\lambda_1 - \lambda_2$, la courbe de leur absorption propre peut être confondue avec la corde $P_1 P_2$, ce qui peut être obtenu en réduisant suffisamment la bande $\lambda_1 - \lambda_2$. Mais nous perdons en sensibilité ce que nous gagnons en sélectivité : la bande $\lambda_1 - \lambda_2$ doit être choisie d'autant plus étroite que l'extrait est plus impur. Dans les extraits moyens nous avons utilisé la bande comprise entre λ_1 4874 et λ_2 5125 Å. Cette méthode apprécie en outre l'importance du rôle des impuretés : l'inclinaison et la vitesse de basculement de la corde $P_1 P_2$ au cours de la réaction sont d'autant plus grandes que les bandes parasites sont plus importantes et plus proches.

Une seconde sélection du calciférol est obtenue par l'étude de la variation de $d\Delta$ au cours de la réaction. Pour des mélanges complexes, la courbe peut être considérée comme provenant de la superposition de la courbe propre du

calciférol, avec une pointe vers 4 minutes, et d'une courbe de dérive d'allure hyperbolique, croissante à variation lente et régulière. On mesure la différence $d\Delta_0$ entre la valeur maximum de $d\Delta$ et sa valeur pour l'instant 15 secondes.

Certaines substances souillant l'extrait réduisent fortement l'intensité de la bande d'absorption du calciférol : on doit éviter l'introduction de ces inhibiteurs; mais leur élimination ne peut être ni totale ni même égale pour toutes les opérations; d'autre part, l'extrait contient des inhibiteurs qui, initialement contenus dans l'échantillon, ont suivi le calciférol au cours de l'extraction. Nous avons vérifié que l'inhibition conserve le caractère linéaire de la courbe d'étalonnage $d\Delta_0 = f(m)$, où m est la masse de calciférol mise en œuvre dans la réaction; pour affranchir le dosage de l'influence des inhibiteurs, nous répétons les opérations sur six fractions de l'extrait additionnées respectivement, l'une de chloroforme, les autres de solutions chloroformiques de même volume contenant des quantités de calciférol telles que 10, 20, 30, 40 et $50^{\mu g}$. On construit ensuite la droite d'étalonnage $d\Delta_0 = f(m)$; son abscisse à l'origine mesure la masse de calciférol contenue dans l'une des fractions avant addition : dans ces conditions, l'inhibition ne fait que réduire la précision des mesures, sans altérer la valeur moyenne des résultats.

En résumé, la méthode met en œuvre une double sélection, en longueurs d'onde et en temps, dont la valeur est contrôlée dans chaque cas particulier; elle est affranchie de l'influence des inhibiteurs; avec un extrait de qualité moyenne, elle permet d'effectuer le dosage sur $10^{\mu g}$ de calciférol.

BACTÉRIOLOGIE. — *Cause de la résistance au sulfamide de certaines infections.* Note de M. **René Legroux**, présentée par M. Léon Binet.

Après les travaux de J. et Th. Tréfoüel, Nitti et Bovet ([1]), il a été possible d'étudier, *in vitro*, l'action bactériostatique de la molécule paraminophénylsulfamide; on put s'assurer que cette action est générale pour tous les microbes, bactéries, champignons ou protozoaires, à des doses variables pour chacun il est vrai. Lors de l'application à la clinique de cet agent thérapeutique (1162F), on enregistra de remarquables succès dans certaines graves infections à streptocoque ou méningocoque, alors que dans d'autres à pneumocoque, staphylocoque ou b. tuberculeux l'action du médicament était faible ou nulle. On attribua ces échecs à une *résistance propre au microbe*; on a cherché à vaincre cette résistance, soit en augmentant les doses du

---

([1]) *C. R. Soc. Biol.*, 120, 1935, p. 756.

médicament, soit en utilisant de nouveaux corps contenant la fonction sulfamide; les résultats thérapeutiques restèrent insuffisants.

Nous pensons au contraire que la cause première de ces insuccès de la sulfamidothérapie réside dans les caractères particuliers de la *lésion engendrée par le microbe* (2).

On sait que, *in vivo*, l'activité sulfamidienne s'exerce par la voie sanguine qui véhicule la molécule antibactérienne; or dans la lésion qu'il a provoquée, e microbe est le plus souvent soustrait à l'action sanguine par suite, d'une part, de la nécrose des tissus où il est cantonné et, d'autre part, de l'oblitération des capillaires sanguins au pourtour de la lésion; donc le sulfamide ne peut arriver au contact du microbe infectieux.

Nous avons alors utilisé l'action congestive focale bien connue de l'iode pour permettre au sulfamide du sang d'approcher le centre du foyer infectieux. Depuis deux années cette méthode a été appliquée au traitement d'infections collectées à staphylocoques, à pneumocoques, ou à d'autres bactéries diverses. L'activité thérapeutique est cliniquement démontrée par la disparition rapide de la douleur au niveau du foyer infectieux, par la chute rapide de la température, enfin par la modification de la lésion : si celle-ci est externe, on la voit sécher et cicatriser après 6 à 10 jours, interne elle cesse de s'accroître. L'opération chirurgicale, complément alors indispensable, se pratiquera sans crainte d'infection seconde (3).

Des essais entrepris sur les infections à Bacilles lépreux, avec M. Sezary, nous ont montré les actions d'arrêt et de cicatrisation du traitement iode-sulfamide; mais dès la cessation du traitement, la lésion reprend son évolution ou s'ulcère à nouveau. D'autres essais, plus encourageants, ont eu pour but le traitement de lésions cutanées non ulcérées, de type sarcoïde, dues au Bacille de Koch, lésions diagnostiquées par l'histologie et l'inoculation au Cobaye : ces lésions ont régressé sous l'influence du traitement iode-sulfamide et ont disparu depuis plus d'un an.

Pour atteindre plus sûrement le Bacille tuberculeux dans sa lésion, nous avons pensé utiliser le pouvoir congestif spécifique de substances tirées des cultures de Bacilles de Koch, substances que l'on s'accorde, jusqu'à présent, à qualifier de tuberculiniques. Incorporées à des corps gras, d'après la méthode Le Moignic, afin d'éviter leur activité brutale, et inoculées sous la peau, nous pensons ainsi maintenir l'action congestive focale spécifique pendant la durée du traitement sulfamidien à hautes doses; nos premiers résulats sont plus satisfaisants qu'avec l'iode-sulfamide. Ici encore le traitement chirurgical

---

(2) *C. R. Acad. Chir.*, 67, 1941, p. 352.
(3) *C. R. Acad. Chir.*, 69, 1943, pp. 191-193.

devra compléter la chimiothérapie lorsque l'activité du médicament aura été démontrée par des signes subjectifs et objectifs.

Cette méthode thérapeutique est donc basée : 1° sur la connaissance de la biologie de chaque bactérie cause de l'infection, qui commandera les doses journalières et la durée du traitement ([4]); 2° sur la connaissance du processus histologique habituel d'évolution de la lésion infectieuse à traiter; 3° sur les actions déjà connues mais insuffisantes jusqu'alors, de certaines médications, chimiques ou biologiques ([5]), que l'on doit allier au sulfamide; 4° sur les actions qui doivent être conjuguées du sulfamide et des moyens de défense normaux de l'organisme, défenses qui le plus souvent auront leur plein effet après l'exérèse chirurgicale du foyer.

A 15h40m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16h.

A. Lx.

([4]) *C. R. Acad. Chir.*, 69, 1943, p. 196.
([5]) *Presse médicale*, 1933, n° 6, p. 118; *Comptes rendus*, 203, 1936, p. 345.